

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-199013

(43)Date of publication of application : 07.08.1990

(51)Int.Cl.

C01B 33/12

(21)Application number : 01-017068

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1989

(72)Inventor : SHIMADA TAKEO
SHIMADA SADAHIKO
MORISHITA TOSHIHIKO
MIYABE TAKEO
KONOSE YUTAKA

(54) PRODUCTION OF FINE FUSED SPHERICAL SILICA

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fine fused spherical silica in good yield by melting a silica raw material with a flame formed by combustion of a combustible gas and oxygen and introducing a cooling gas into a flame-forming zone.

CONSTITUTION: A silica raw material is melted with a flame formed by combustion of a combustible gas and oxygen to produce fused spherical silica. In the process, a cooling gas is introduced into a flame-forming zone. The silica raw material used is preferably natural or synthetic silica of as high a purity as possible. Purified quartzite, quartz sand, rock crystal, etc., are cited as the natural silica and silica which is a hydrolyzate of an organosilicate, such as ethyl silicate, prepared by hydrolyzing a silicon halide or neutralizing an aqueous solution of an alkali silica, etc., is cited as the synthetic silica. The above-mentioned silica raw materials are finely pulverized in a desired pulverizer, such as ball mill or jet mill. In most cases, the average particle diameter is $\leq 10\mu$, preferably within the range of $2-8\mu$.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-199013

⑥ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月7日

C 01 B 33/12

E

6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 微細な溶融球状シリカの製造方法

⑮ 特 願 平1-17068

⑯ 出 願 平1(1989)1月26日

⑰ 発 明 者 島 田 武 夫 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

⑰ 発 明 者 島 田 貞 彦 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

⑰ 発 明 者 森 下 敏 彦 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

⑰ 発 明 者 宮 辺 武 夫 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

⑰ 出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 高畑 正也

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

微細な溶融球状シリカの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. シリカ原料を可燃性ガスと酸素との燃焼により火炎溶融して溶融球状シリカを製造するに当り、火炎形成領域に冷却ガスを導入することを特徴とする微細な溶融球状シリカの製造方法。

2. 溶融球状シリカが平均粒子径2~10 μ mの範囲にある請求項1記載の微細な溶融球状シリカの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体樹脂封止用フィラー樹脂添加剤、あるいはガラスやセラミックスの原料として有用な微細形態を有する溶融球状シリカの製造方法に関する。

(従来の技術)

溶融球状シリカは、従来、可燃ガス-酸素中にシリカを分散させてシリカを溶融し、気流中での表面張力によって球状化させる方法で製造されている。溶融原料であるシリカは天然珪石、溶融シリカ、合成シリカ等を、ボールミルのような粉碎装置により粉碎したものを用い、シリカの融点(1720℃)以上の高温を得るため、可燃ガスと酸素との燃焼による火炎を形成させる。可燃ガスとして、プロパン、ブタン、水素等が利用できるが、経済性から主にプロパンガスが用いられている。

この種の火炎溶融方式に基づく溶融球状シリカの製造法は、Bulletin Chemical Society of Japan vol.53 No.1 第26~29項に記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

一般に、かかる溶融方式では平均粒子径が少なくとも10 μ mより大きな溶融球状シリカが得られ、しかもその粒度コントロールは、主として原料シリカの粉碎粒度に依存する。従って、火炎溶融による球状シリカの製造法では平均粒子径が10 μ m以

下の溶融品を得ることは非常に難しい。

この理由は、溶融化に際し原料シリカ粉の粒子間の融着により、常に原料シリカに比べて溶融球状シリカの粒子径が大きくなるからであり、火炎形成領域が大きい程その傾向はより著しい。

本発明者らは、先に原料シリカを特殊な粉碎処理を施して微細化すると共に火炎溶融における熱負荷を制御することによって、微細な溶融球状シリカを製造する方法を開発した。(特願昭63-211691号)

しかしながら、この方法も歩留りよく微細な球状シリカを得ることは難しい。

かかる問題点に鑑み、本発明者らは、微細な溶融球状シリカの製造につき鋭意研究を重ねた結果、火炎形成領域を冷却ガスの導入によって調整するという全く予想外の操作を加えることによって微細品を歩留りよく製造できることを知見し、本発明を完成したものである。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明による微細な溶融球状シリカ

の製造方法は、シリカ原料を可燃性ガスと酸素との燃焼により火炎溶融して溶融球状シリカを製造するに当り、火炎形成領域に冷却ガスを導入することを構成上の特徴としている。

以下、本発明につき詳述する。

まず、本発明において使用できるシリカ原料は、特に限定されるものではないが、可能な限り高純度の天然又は合成シリカであることが望ましい。また、これらは溶融品であっても差支えない。

天然シリカとしては、精製された珪石、珪砂、水晶等が挙げられ合成シリカとしては、ハロゲン化珪素の加水分解によるもの、エチルシリケートの如きオルガノシリケートの加水分解物又は珪酸アルカリ水溶液の中和に基づくシリカ等が挙げられる。

特に、珪酸アルカリ水溶液を鉱酸との中和反応に基づいて得られる高純度シリカの製造法については、本出願人が既に開発に成功しており、工業的に有利なシリカ原料として用いることができるが、その詳細は、例えば特開昭61-48421号公報、

特開昭61-48422号公報、特開昭61-178414号公報、特開昭62-12608号公報等に記載されている。

これらシリカ原料は、ボールミルやジェットミル等の所望の粉碎機により微粉碎されたものであるが、多くの場合平均粒子径として10 μ m以下、好ましくは2～8 μ mの範囲にある。かかる微細シリカ原料を溶融し、かつ原料粒子間で相互に融着せず、そのまま独立した粒子状態で球状化させることが必要であることから、十分に制御された火炎溶融を施さなければならない。

即ち、溶融球状化は、酸素-可燃性ガスの燃焼による火炎、多くの場合、酸素-プロパン炎にて行うが、そのシリカの融点以上の温度にある火炎の中心部に原料シリカ粉を定常状態において分散して供給することによって行われる。

このような火炎溶融ができる加熱炉は、通常、整形の炉の頂部に溶融バーナーを設置し、下方に向けて火炎を形成させる構造となっている。

しかし、かかる加熱炉は溶融粉体の回収設備に接続され、炉内の系はブロア等で負圧に運転され

る。

シリカの火炎溶融は、キャリアガスで搬送された原料シリカを酸素と可燃性ガスとの燃焼により下方に向けて生じた火炎形成領域の中に分散させて行われ、その際表面張力によって球状化する。

本発明は、このような火炎溶融方式に基づく球状シリカの製造法において、火炎形成領域に冷却ガスを導入することを特徴とする。

ここに火炎形成領域とは、溶融バーナーから吐出して酸素と可燃性ガスの燃焼による火炎の生成される範囲をいい、この領域はシリカの融点以上の高温度にある。従って、この領域は例えば、ローソクの炎を想定すれば容易に理解できるところであるが、その大きさ(径と長さ)は、溶融バーナーの構造や操業条件によって一様ではない。

かかる火炎形成領域に冷却ガスを導入すると、該ガスの接触により、火炎形成領域が実質的に消滅する。即ち、冷却ガスが火炎形成領域をカットする作用として働くので、これを導入する位置と方法を設定することにより、任意に火炎形成領域

を調節することができる。

火炎形成領域に冷却ガスを導入する方法は、炉頂部に設置した熔融バーナーから下方に向けて形成される火炎に対して直角方向（水平方向）から冷却ガスをリング状に吹きつける方法、あるいは、負圧で炉内圧を運転していることから炉の一部に冷却ガス導入孔を設け、これより冷却ガスを火炎形成領域に導入する方法などが採られる。しかし、これらの方法に限定する必要はなく、要は冷却ガスの導入で火炎形成領域を調節する手段であれば、方法の如何は問われない。従って、冷却ガスの導入量、流速、火炎形成領域に対する導入位置、角度等は、目的とする製品の粒度特性に応じて適宜設定すればよい。

一般に、冷却ガス量は多くし、導入位置をバーナーに近づけるに従って製品粒度は細くなる。

なお、冷却ガスとしては特に制限はないが、多くの場合精製空気が用いられる。

また、本発明において、原料をシリカ以外に他のガラス粉、アルミナ、チタニア等の金属酸化物、

各種スピネル型酸化物、金属珪酸塩、アルミノシリケート等の無機粉末も適用して、微細な球状粒子を製造することが可能となる。

（作用）

火炎熔融による熔融球状シリカの製造法において、火炎形成領域に冷却ガスを導入することにより火炎形成領域を調節することができる。このことは火炎におけるシリカの滞留時間、換言すればシリカの融点以上の温度域において滞留する時間内をコントロールすることになり、こうすることによって粒子間の融着や融合による粒子の成長を防止することができるので、微細な熔融球状粒子を歩留りよく製造することができる。

【実施例】

以下、本発明につき実施例および比較例を挙げて更に具体的に説明する。

実施例 1

(1) 原料シリカの調製

この実施例で用いる原料シリカにつき、調製法、物性等を第1表に示す。

第1表

原料シリカの種類	製造方法	d50 ¹⁾ (μ m)	BET ²⁾ (m^2/g)
シリカ A	JIS 3 号珪酸ソーダを 35 wt% 塩酸に添加して中和反応により得られたシリカゲルを乾燥後ジェットミルで微粉砕する。	3.2	498
シリカ B	乾燥を焼結操作に変えた以外は略シリカ A の方法と同じ。	3.6	30.5
シリカ C	天然珪石をボールミルにて微粉砕する。	5.7	3.3
シリカ D	天然珪石の熔融品をボールミルにて微粉砕する。	5.8	2.6
シリカ E	四塩化珪素の加熱分解（市販品）	1.0 以下	52.5

表注：1) d50 はレーザー光散乱法に基づく粒度分布測定による平均粒子径。

2) BET は BET 法による比表面積。

(2) 火炎熔融試験

直径 800 mm、長さ 3000 mm の円筒密閉型加熱炉を用いる。この炉は炉頂部に熔融バーナーを下方に向けて設け、製品の回収のためにサイクロンおよびバグフィルターを接続している。製品の回収は、接続部に冷却用清浄空気を導入して行い、回収後

はプロアで大気へ解放するようになっている。

かかる加熱炉において、プロパンガス：36 N ml / H および燃焼酸素：120 N ml / H、炉内差圧 50 mm H₂O の熔融条件で火炎形成させ、この火炎形成領域内に第1表の原料シリカをそれぞれチャージ量 150 kg / H、キャリアーガス（O₂）：60 N ml / H の条件で分散チャージして火炎熔融する。

この火炎熔融の際に、炉の中間部、（塔頂から 600 mm）の位置にリング状に設けた冷却空気導入孔からコンプレッサーにて冷却用清浄空気を 565 N ml / H と、1130 N ml / H の異なる条件で火炎形成領域（長さ約 900 mm）に導入して熔融処理した。

サイクロンで回収された部分のシリカはいずれも微細な熔融球状シリカであり、その評価の結果を第2表に示す。

第2表

原料 シリカ	冷却空気導 入量 (N m ³ /H)	サイクロン回収品		
		d 50 (μ m)	B E T (m ² /g)	収 率 (%)
シリカ A	565 1.130	8.4 6.3	3.52 4.01	70 68
シリカ B	565 1.130	7.3 5.1	1.22 1.47	69 63
シリカ C	565 1.130	8.4 7.3	1.25 1.80	74 70
シリカ D	565 1.130	8.9 7.2	1.45 1.71	77 72
シリカ E	565 1.130	9.2 6.7	2.92 3.45	64 62

実施例2

実施例1において、冷却空気導入孔を塔頂から200 mm(上部)と600 mm(下部)の2つの位置にそれぞれリング状に設けて、各導入孔より所定量の冷却空気を導入した以外は実施例1と同様の操作と条件でシリカの溶融を行ったところ、第3表の結果が得られた。

第3表

原料 シリカ	冷却空気量 (N m ³ /H)		サイクロン回収品		
	上 部	下 部	d 50 (μ m)	B E T (m ² /g)	収 率 (%)
シリカ A	0	565	7.4	3.75	68
	280	280	6.5	4.50	61
	565	0	5.1	7.10	52
	0	1.130	6.4	4.15	64
	570	570	5.8	8.57	54
	1.130	0	4.9	12.4	52
シリカ B	280 570	280 570	6.7 5.7	1.80 2.15	72 70
シリカ C	280 570	280 570	6.7 6.5	1.52 2.02	73 72
シリカ D	280 570	280 570	6.5 6.4	1.55 1.85	74 70
シリカ E	280 570	280 570	8.2 7.6	3.45 7.11	58 51

比較例

実施例1の火災溶融条件にて、冷却空気を火災形成領域に導入せず、原料シリカをそれぞれ溶融して球状シリカを製造したところ、第4表の結果が得られた。

第4表

原料シリカ	サイクロン回収品		
	d 50 (μ m)	B E T (m ² /g)	収 率 (%)
シリカA	30.4	0.85	87
シリカB	25.7	0.72	90
シリカC	24.5	0.95	88
シリカD	23.3	0.78	87
シリカE	18.2	1.25	84

以上の実施例および比較例を対比して判るように、本発明に係る方法によれば、平均粒子径が10 μ m以下の微細な溶融球状シリカが得られ、冷却ガスの導入条件を変えることによって、微細な粒子径をコントロールすることができる。

(発明の効果)

本発明によれば、従来困難であった微細な溶融球状シリカを歩留りよく工業的に有利に製造でき、特に平均粒子径が10 μ m以下のものを得ることができる。

このような微細粒子は、半導体封止用フィラー

の粒度構成を調整するために必要なものであり、その他、セラミックス、ガラス用材料、樹脂添加剤として有効に利用することができるものである。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 高 畑 正 也

第1頁の続き

②発明者 木ノ瀬 豊 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社
研究開発部内